

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-277393

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

B01D 53/94

B01J 23/63

B01J 23/58

(21)Application number : 09-089537

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.04.1997

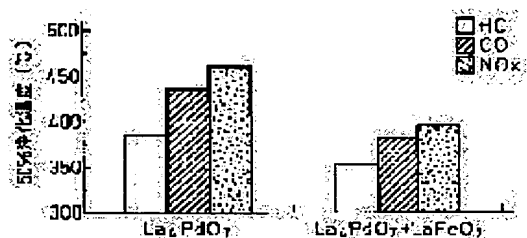
(72)Inventor : MIYOSHI NAOTO

(54) HEAT-RESISTANT CATALYST AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant catalyst exhaust gas cleaning and its preparation method in which the cleaning performance is not deteriorated in the lean atmosphere at the temperature of 1,000° C or higher by controlling the grain growth of the exhaust gas cleaning catalyst particularly at the time of high temperature burning.

SOLUTION: In an exhaust gas cleaning catalyst with Pd composite oxide, either a composite oxide in which a Pd composite oxide composed of at least one kind selected out of a rear earth metal or the alkaline earth metal and a composite oxide composed of at least one kind of transition metals are in coexistence with in the solid-dissolved or mixed state is used as a coexisting composite oxide, or a Pd composite oxide is selected out of La₄PdO₇, Ba₂PdO₃ and Sr₂PdO₃.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 10-277393

What is claimed is:

1. A heat resistant catalyst for purifying an exhaust gas comprising Pd deposited on a compounded oxide, wherein the catalyst is used in form of a compounded oxide consisting of a Pd type compounded oxide containing at least one kind metal selected from rare earth metals and alkaline earth metals and a compounded oxide containing at least one kind metal selected from transition metals both coexisting in the state of a solid solution or a mixture.

2. The heat resistant catalyst according to claim 1, wherein the Pd compounded oxide is one of oxides selected from La_4PdO_7 , Ba_2PdO_3 , and Sr_2PdO_3 .

3. A production method of a heat resistant catalyst for purifying an exhaust gas comprising Pd deposited on a compounded oxide, wherein a Pd type compounded oxide containing at least one kind metal selected from rare earth metals and alkaline earth metals and a compounded oxide containing at least one kind metal selected from transition metals are produced by steps of neutralization and concentration of nitric acid salt solutions, thermal decomposition of dried glue-like body, and firing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-277393

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 0 1 J 23/89

Z A B

B 0 1 J 23/89

Z A B A

B 0 1 D 53/94

23/58

A

B 0 1 J 23/63

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

23/58

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-89537

(22) 出願日 平成9年(1997)4月8日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 三好 直人

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

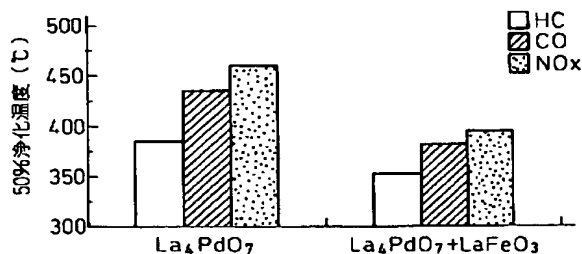
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 耐熱性触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に高温焼成時の粒成長を抑制して1000℃またはそれ以上の高温でのリーン雰囲気においても、浄化性能が劣化しない排ガス浄化用耐熱性触媒およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化用触媒において、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種からなるPd系複合酸化物と遷移金属の少なくとも1種からなる複合酸化物が、固溶ないし混合された状態で、共存している複合酸化物として用いられることを特徴し、Pd複合酸化物が、 La_xPdO_y 、 Ba_xPdO_y 、 Sr_xPdO_y の群から選ばれるいずれかであることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化用触媒において、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種からなるPd系複合酸化物と遷移金属の少なくとも1種からなる複合酸化物が、固溶ないし混合された状態で、共存している複合酸化物として用いられることを特徴とする耐熱性触媒。

【請求項2】 請求項1において、Pd複合酸化物が、 La_2PdO_7 、 Ba_2PdO_3 、 Sr_2PdO_3 の群から選ばれるいずれかであることを特徴とする耐熱性触媒。

【請求項3】 Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化用触媒の製造方法において、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種からなるPd系複合酸化物と遷移金属の少なくとも1種からなる複合酸化物が、硝酸塩溶液の中和・濃縮工程と、乾膠体の熱分解工程と、焼成工程を経て製造されることを特徴とする耐熱性触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に高温焼成時の粒成長を抑制して1000℃またはそれ以上の高温でのリーン雰囲気においても、浄化性能が劣化しない排ガス浄化用耐熱性触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車等の排ガス浄化用触媒は、触媒成分としては白金・パラジウム・ロジウムなどの貴金属が単独あるいは組み合わせて用いられており、通常、触媒担体に担持された構成とされている。この中で、ロジウムに比べまだ資源的に余裕のある白金が主流を占めている。

【0003】しかし、白金は高温のリーン雰囲気中で酸化され、シタリングにより表面積が減少して触媒成分としての活性が著しく低下してしまう問題がある。さらに、欧州ステップIII 規制やλ=1規制等の排気規制強化への対応により、排気温度が上昇するため、触媒の耐熱性向上が要求されている。現行のPt/Al₂O₃系触媒では、高温でのリーン雰囲気下で著しく浄化性能が低下し、これを満足することはできない。この理由も白金のシタリングに起因すると考えられる。

【0004】一方、Pd系触媒は比較的耐熱性の良い触媒であるが、自動車排気浄化用触媒や燃焼触媒は極めて過酷な条件下で使用されるため、さらなる耐熱性向上が望まれている。この要請に対応する技術として、Pdと希土類、アルカリ土類金属等との複合酸化物を形成する（特開昭61-209045号、特開平1-43347号、4-27433号、4-341343号、7-88372号）あるいは、ペロブスカイト型の複合酸化物にPdを固溶させて耐熱性を向上する（特開昭62-26

9747号、特開平2-166305号、7-88307号）などの技術が開示されている。

【0005】しかし、Pdの複合酸化物は1000℃以上の高温下で生成する。このため、焼成中に粒成長を起こし、表面積が小さくなり、触媒活性が低くなる問題がある。また、実際の自動車排気中では、高温還元雰囲気中で分解しやすく、本来の狙いである高温耐久性が十分に発揮できない問題がある。前記耐熱性触媒として、ペロブスカイト複合酸化物にPdが含有されたものでも、排ガス温度が900℃を超える領域ではペロブスカイト型複合酸化物は分解を始める。このように、最近の各種排ガス規制によって、排ガスの温度が大幅に上昇しており、1000℃を超えるような領域でも十分な排ガス浄化が行える触媒の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Pdを複合酸化物の結晶中に取り込むことを検討し、高温焼成においても粒成長なく、均一に微細分散して高温安定性に優れた耐熱性触媒を提供することにある。また、本発明の他の目的は、複合酸化物同志のシタリングを防止する方法を検討し、耐熱性複合酸化物の比表面積の減少を抑制可能とする耐熱性触媒を提供することにある。

【0007】さらに、本発明の別の目的は、ペロブスカイト構造より耐熱性に優れた複合酸化物を検討し、これを硝酸塩の乾膠体の熱分解工程を必須工程として製造を可能とする耐熱性触媒の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化用触媒において、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種からなるPd系複合酸化物と遷移金属の少なくとも1種からなる複合酸化物が、固溶ないし混合された状態で、共存している複合酸化物として用いられることを特徴とする耐熱性触媒によって達成される。

【0009】また、上記の目的は、前記Pd複合酸化物が、 La_2PdO_7 、 Ba_2PdO_3 、 Sr_2PdO_3 の群から選ばれるいずれかであることを特徴とする耐熱性触媒によっても達成される。さらに、上記の目的は、Pdが複合酸化物に担持されている排ガス浄化用触媒の製造方法において、希土類金属またはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種からなるPd系複合酸化物と遷移金属の少なくとも1種からなる複合酸化物が、硝酸塩溶液の中和・濃縮工程と、乾膠体の熱分解工程と、焼成工程を経て製造されることを特徴とする耐熱性触媒の製造方法によっても達成される。

【0010】

【発明の実施の形態】請求項1の発明では、Pd系複合酸化物と遷移金属複合酸化物のうち、最初に生成し易い遷移金属複合酸化物が生成し、その後Pd系複合酸化物

が生成するので、Pd系複合酸化物が微粒子化して触媒活性が向上すると考えられる。請求項2の発明では、Pd複合酸化物が、 La_2PdO_7 、 Ba_2PdO_3 、 Sr_2PdO_3 の群から選ばれるいずれかとして、Pdを複合酸化物の結晶中に取り込み、1000℃以上の高耐熱性を有する排ガス浄化用触媒が得られる。

【0011】また、請求項3の発明では、担体酸化物の金属イオンの溶液添加として、かつ硝酸溶液の中和・濃縮工程および乾膠体の熱分解工程と、焼成工程を経て製造するものである。この製造方法で得られる複合酸化物は、ペロブスカイト型構造の複合酸化物を経由しないで、初期状態が変わることなく、かつ触媒特性に優れたものである。このことは、Pdが触媒成分として表面に微細に分散することによる形状効果（活性状態）によるものと考えられる。

【0012】本発明は、Pdが希土類、アルカリ土類元素（La、Ba、Sr等）との複合酸化物（ La_2PdO_7 、 Ba_2PdO_3 、 Sr_2PdO_3 等）として担持されている排ガス浄化用触媒において、これらの複合酸化物にFe、Ni、Coなどの遷移金属を固溶させる、または遷移金属と希土類、アルカリ土類元素との複合酸化物（ LaFeO_3 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ 等）として混合するものである。この複合酸化物に遷移金属を固溶させるあるいは遷移金属と希土類、アルカリ土類元素との複合酸化物を混合させることによって、これらの遷移金属はPdの複合酸化物を生成しやすくする働きがあり、一旦分解した複合酸化物を再生しやすくする。その結果、高温耐久性が向上する。図1に La_2PdO_7 のみの場合と LaFeO_3 を混合（一部Feが固溶）の950℃耐久後の浄化性能を示す。この図から遷移金属複合酸化物が触媒活性を向上することがわかる。

【0013】すなわち、Pd複合酸化物（ La_2PdO_7 、 Ba_2PdO_3 、 Sr_2PdO_3 等）を用いる触媒において、複合酸化物合成時にPd複合酸化物とFe、Niなどの遷移金属の複合酸化物を同時に合成する。その結果、触媒活性が向上し、初期と耐久試験後の活性変化の少ない、極めて耐熱性のよい触媒が得られる。触媒活性が向上する理由は必ずしも明確ではないが、一般により複合酸化物が生成し易いため、Pdの複合酸化物が微粒子化して活性が向上すると考えられる。

【0014】本発明の複合酸化物の比表面積の確保の点について説明する。この複合酸化物の比表面積と表面に存在するPdイオンの数（＝表面積）は比例するので、複合酸化物の比表面積は大きいほどよいことになる。この比表面積を大きくする方法として、本発明では、全て溶液熱分解法によって複合酸化物を合成した。この溶液熱分解法以外に気相分解法等も適用しても良い。なお、本発明の担体酸化物の添加は、Pd複合酸化物のシンタリングを防止することにも作用する。

【0015】前記Pd複合酸化物と Al_2O_3 を混合し

た場合、複合酸化物中のアルカリ土類元素と Al_2O_3 が反応しアルカリ土類-アルミネートを生成するため、耐久中にPdが析出することが考えられるが、本発明はこれを防止するものである。このことは、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 の場合も同様にアルカリ土類- SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 複合酸化物を生成することを意味する。本発明では、耐熱性が高いだけでなく、あらかじめアルカリ土類元素を含んでいるためアルカリ土類元素とは反応しにくい。その結果、触媒の耐久性が向上する。以下に、本発明について実施例に基づいてさらに説明する。

【0016】

【実施例】

実施例1

硝酸Pdの硝酸溶液（Pd：4.405wt%）121g、硝酸La粉末0.4mol、硝酸第2鉄粉末0.05molを混合し、さらにイオン交換水を加えて総容量300molの混合硝酸溶液を得た。これを攪拌しながら炭酸アンモニウムを加え中和させた後、90℃の水浴上で加熱濃縮し、ペースト状の混合物を得た。この混合物には硝酸アンモニウムが含まれるため、硝酸アンモニウムの分解温度220℃に比べ十分に高い300℃で30分間熱処理を行い分解させた。この後、900℃で3時間焼成した。焼成後、この粉末が、 La_2PdO_7 と LaFeO_3 との混合物により成り立っていることをXRDにより確認した。得られた粉末を粉砕後、アルミナと混合し、成形して粒状の触媒Aを得た。

【0017】実施例2

硝酸Pd、硝酸Sr、硝酸Coの混合水溶液を用い、実施例1と同様な操作により複合酸化物（ Sr_2PdO_3 と SrCoO_x の混合物）を得た。この後、実施例1と同様にして、粒状触媒Bを得た。

【0018】比較例1

硝酸Pd、硝酸Laの混合水溶液を炭酸アンモニウムで中和後濃縮しペースト状の混合物を得た。この後、300℃で熱分解後、1000℃で3時間焼成した。この粉末は、 La_2PdO_7 の均一相により成り立っている。得られた粉末を粉砕後、アルミナと混合し、成形して粒状の触媒Cを得た。

【0019】比較例2

硝酸Pd、硝酸Srの混合水溶液を用い、実施例1と同様な操作により、複合酸化物（ Sr_2PdO_3 ）の粉末を得た。この後、実施例1と同様にして、粒状触媒Dを得た。

【0020】〔活性評価〕得られた触媒は初期および耐久試験後、活性評価を実施した。評価は、自動車のモデル排気ガスを触媒に流通させ、 A/F （空燃比）=14.0相当、 SV （流量）=150000 h^{-1} にて行った。また、耐久試験は、 A/F =14.0相当と A/F =15.0のモデルガスを1分毎に交互に流通させ、入

ガス温度950℃で3時間行った。結果を図2から図4に示す。図2の本発明の触媒Aは、初期浄化性能が従来の複合酸化物の触媒Cに比べ、大幅に性能が向上している。その結果、図3、図4に示すように初期および耐久後の触媒性能の変化がほとんどなく、非常に耐久性の良い（活性変化の少ない）触媒が得られた。

【0021】

【発明の効果】本発明では、高温焼成においてもPdの粒成長なく、均一に微細分散して高温安定性に優れ、かつ複合酸化物同志のシンタリングを防止した耐熱性触媒が得られる。また、前記耐熱性触媒を硝酸塩の乾膠体の*

*熱分解工程を必須工程として製造を可能とする。

【図面の簡単な説明】

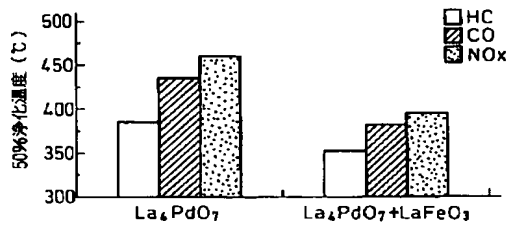
【図1】本発明に係る高温耐久後の浄化性能の遷移金属複合酸化物の効果を示す図である。

【図2】本発明の実施例1に係る初期の浄化性能と比較触媒のそれを示す図である。

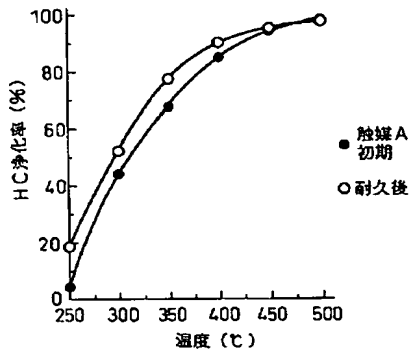
【図3】本発明実施例1に係る初期および耐久後の浄化性能を示す図である。

【図4】本発明実施例2に係る初期および耐久後の浄化性能を示す図である。

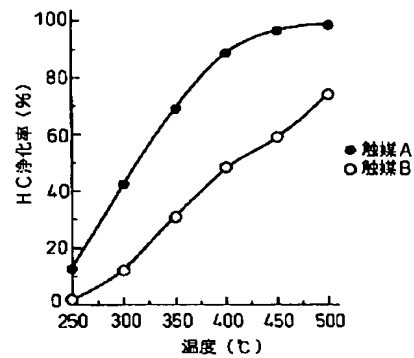
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

